



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Attorney Docket No. 263/021

In re patent application of

Myung Sup JUNG, et al.

Serial No. 10/693,647

Filed: October 27, 2003

Group Art Unit: (Unassigned)

Examiner: (Unassigned)

For: METHOD FOR LAMINATING AND PATTERNING CARBON NANOTUBES USING  
CHEMICAL SELF-ASSEMBLY PROCESS

**CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA. 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

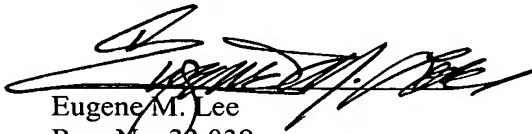
In support of this claim, filed herewith are certified copies of said original foreign applications:

Korean Application No. 2002-65647, filed October 26, 2002; and

Korean Application No. 2003-40461, filed June 21, 2003.

Respectfully submitted,

April 1, 2004  
Date

  
Eugene M. Lee  
Reg. No. 32,039  
Richard A. Sterba  
Reg. No. 43,162

LEE & STERBA, P.C.  
1101 Wilson Boulevard Suite 2000  
Arlington, VA 20009  
Telephone: (703) 525-0978



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2002-0065647  
Application Number

출원 년 월 일 : 2002년 10월 26일  
Date of Application OCT 26, 2002

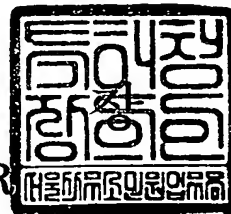
출원인 : 삼성전자주식회사  
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.



2003 년 10 월 02 일

특 허 청

COMMISSIONER



## 【서지사항】

|            |   |
|------------|---|
| 【서류명】      | 특허출원서   |
| 【권리구분】     | 특허  |
| 【수신처】      | 특허청장  |
| 【제출일자】     | 2002. 10. 26  |
| 【발명의 명칭】   | 화학적 방법을 이용한 탄소나노튜브 패턴 형성방법                                |
| 【발명의 영문명칭】 | CHEMICAL METHOD FOR FORMING A PATTERN OF CARBON NANOTUBES |
| 【출원인】      |   |
| 【명칭】       | 삼성전자 주식회사   |
| 【출원인코드】    | 1-1998-104271-3   |
| 【대리인】      |   |
| 【성명】       | 김 학 제   |
| 【대리인코드】    | 9-1998-000041-0   |
| 【포괄위임등록번호】 | 2000-033491-4   |
| 【대리인】      |   |
| 【성명】       | 문 혜 정   |
| 【대리인코드】    | 9-1998-000192-1   |
| 【포괄위임등록번호】 | 2000-033492-1   |
| 【발명자】      |   |
| 【성명의 국문표기】 | 박종진   |
| 【성명의 영문표기】 | PARK, Jong Jin  |
| 【주민등록번호】   | 631015-1005821  |
| 【우편번호】     | 471-837   |
| 【주소】       | 경기도 구리시 인창동 665-1 삼보아파트 309-703                           |
| 【국적】       | KR  |
| 【발명자】      |   |
| 【성명의 국문표기】 | 정명섭   |
| 【성명의 영문표기】 | JUNG, Myung Sup   |
| 【주민등록번호】   | 670922-1120418  |
| 【우편번호】     | 305-728   |
| 【주소】       | 대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 111-606                               |
| 【국적】       | KR  |

【발명자】

【성명의 국문표기】 서승주  
 【성명의 영문표기】 SE0, Seung Joo  
 【주민등록번호】 650216-1030614  
 【우편번호】 449-915  
 【주소】 경기도 용인시 구성면 언남리 언동마을 104동 1102호  
 【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 정성욱  
 【성명의 영문표기】 JUNG, Sung Ouk  
 【주민등록번호】 710614-1064110  
 【우편번호】 442-739  
 【주소】 경기도 수원시 팔달구 영통동 황골마을주공1단지 106-1101  
 【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 구본원  
 【성명의 영문표기】 K00, Bon Won  
 【주민등록번호】 670206-1109115  
 【우편번호】 442-706  
 【주소】 경기도 수원시 팔달구 망포동 동수원엘지빌리지 106동 903호  
 【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 혼다 겐지  
 【성명의 영문표기】 HONDA, Kenji  
 【주민등록번호】 470501-5200190  
 【우편번호】 305-728  
 【주소】 대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 103-901  
 【국적】 KR

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인  
 김학제 (인) 대리인  
 문혜정 (인)

【수수료】

【기본출원료】 20 면 29,000 원  
 【가산출원료】 4 면 4,000 원



1020020065647

출력 일자: 2003/10/11

|          |                   |   |   |   |
|----------|-------------------|---|---|---|
| 【우선권주장료】 | 0                 | 건 | 0 | 원 |
| 【심사청구료】  | 0                 | 항 | 0 | 원 |
| 【합계】     | 33,000            | 원 |   |   |
| 【첨부서류】   | 1. 요약서·명세서(도면)_1통 |   |   |   |

**【요약서】****【요약】**

본 발명은 기재 위에 코팅된 유기층에 포토리소그래피 방법으로 패턴을 형성할 때, 상기 유기층을 구성하는 아미노알킬카르복실산의 보호기가 노광 과정에서 생성된 강산에 의해 탈리되어 화학적으로 반응성이 있는 아미노기가 노출되도록 한 후, 그 아미노기를 카르복실화된 탄소나노튜브의 말단 카르복실기와 화학적 방법으로 결합시켜, 유기 패턴 위에 탄소나노튜브 단층을 적층하는 방법에 관한 것으로, 본 발명에 의하면 유리, 실리콘웨이퍼 및 플라스틱 등의 기재 상에 탄소나노튜브로 된 단층 패턴막 또는 탄소나노튜브 및 유기아민으로 된 다층 패턴막을 용이하게 형성할 수 있으며, 따라서 본 발명의 방법을 향후 고집적화된 반도체 및 패키징 공정에서 패턴화된 도전성 막을 제공하는데 응용할 수 있다.

**【대표도】**

도 1a

**【색인어】**

탄소나노튜브, 포토리소그래피, 패턴, 단층막, 다층막

**【명세서】****【발명의 명칭】**

화학적 방법을 이용한 탄소나노튜브 패턴 형성방법{CHEMICAL METHOD FOR FORMING A PATTERN OF CARBON NANOTUBES}

**【도면의 간단한 설명】**

도 1a 및 도 1b는 본 발명에 따라 기재 위에 패턴화된 탄소나노튜브 단층을 형성하고(도 1a), 그 위에 유기아민 단층 및 탄소나노튜브 단층을 순차적으로 적층하는(도 1b) 과정의 일례를 개략적으로 도시한 도면,

도 2는 탄소나노튜브가 단층 수직으로 배열된 AFM 사진, 및

도 3은 탄소나노튜브가 단층 수평으로 배열된 AFM 사진이다.

**【발명의 상세한 설명】****【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<4> 본 발명은 포토리소그래피 방법을 이용하여 기재 위에 패턴을 형성시킨 후, 그 패턴 위에 화학적인 방법으로 탄소나노튜브를 단층으로 혹은 층층이 배열하거나, 또는 탄소나노튜브와 유기층을 교대로 배열하는 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 기재 위에 코팅된 유기층에 포토리소그래피 방법으로 패턴을 형성할 때, 상기 유기층을 구성하는 아미노알킬 카르복실산의 보호기가 노광 과정에서 생성된 강산에 의해 탈리되어 화학적으로 반응성이 있는

아미노기가 노출되도록 한 후, 그 아미노기를 카르복실화된 탄소나노튜브의 말단 카르복실기와 화학적 방법으로 결합시켜, 유기 패턴 위에 탄소나노튜브 단층을 적층하는 방법에 관한 것이다.

<5> 탄소나노튜브는 1991년 전자현미경을 다루던 일본 메이조 대학의 Iijima 박사가 발견한 이후에 많은 연구가 진행되어 왔다. 탄소나노튜브는 흑연면을 둥글게 말아 놓은 구조이며, 직경은 1~20nm가 전형적이다. 흑연은 결합배열이 독특하여 튼튼하고 평탄한 육각형 판상막 구조로 되어 있고, 이 막의 상하부는 자유전자로 채워져 있으며, 전자는 이산상태에서 막과 평행 운동을 한다. 흑연층이 나선모양으로 감기면서 탄소나노튜브가 되기 때문에, 상이한 지점에서 모서리의 결합이 이루어진다. 튜브의 나선형 또는 키랄성 (chirality)을 변경하면 자유전자의 운동방식이 바뀌게 된다. 따라서 자유전자의 운동이 완전히 자유로워져 나노튜브가 금속처럼 반응하게 되거나, 아니면 반도체처럼 배리어(barrier)를 극복해야 한다. 배리어의 크기는 튜브의 지름에 따라 결정되며, 튜브의 지름이 가장 작은 경우 1eV도 가능하다. 탄소나노튜브는 이처럼 역학적 견고성과 화학적 안정성이 뛰어나고, 반도체와 도체의 성질을 모두 띌 수 있으며, 직경이 작고 길이가 길며 속이 비어있다는 특성 때문에, 평판표시소자, 트랜지스터, 에너지 저장체 등의 소재로서 뛰어난 성질을 보이고, 나노크기의 각종 전자소자로서의 응용성이 매우 크다.

<6> 최근에 탄소나노튜브를 기재 상에 배열하는 방법으로는, 중국 북경대학의 Zhongfan Liu 등에 의해



*Langmuir*, 16, p. 3569 (2000)에 금 위에 탄소나노튜브의 말단을 황으로 치환하여 배열하는 방법이 보고된 바 있다. 그 외, 리소그래피를 이용하는 기술로는 미국 Rice 대학의 Smalley 등이 *Chemical Physics Letters* 303, p. 125 (1999)에 보고한 바와 같이 실리콘 기판 위에 트리메틸실릴기의 자기조립분자층(Self Assembled Monolayer)을 형성시킨 후, 전자빔(e-beam)을 이용하여 패터닝을 행하고 그 패턴에 아민기를 흡착시킨 다음, 다시 여기에 탄소나노튜브를 흡착시킨 예가 있다.

<7> 그러나, 이러한 종래의 기술에서는 주변 환경 변화에 약한 문제점들이 있어 극복해야할 과제로 지적되어 왔다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<8> 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점들을 해결하기 위한 것으로, 기재 위에 통상의 포토리소그래피 방법으로 패턴을 형성한 후 그 위에 표면 및 양말단이 카르복실기로 치환된 탄소나노튜브를 화학적인 방법으로 적층하는 방법을 제공함을 목적으로 한다.

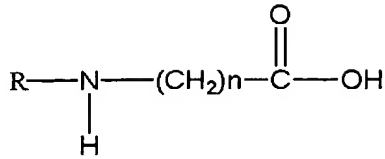
<9> 즉, 본 발명의 한 측면은 다음의 단계들을 포함하는 탄소나노튜브 패턴 형성방법에 관한 것이다:

<10> (a) 기재를 표면 처리하여 표면에 아미노기가 노출된 기재를 제공하는 단계

<11> (b) 상기 기재를 링커로서 하기 화학식 1의 아미노알킬카르복실산으로 처리하여, 상기 아미노알킬옥시실란의 아미노기와 상기 아미노알킬카르복실산의 카르복시기 간에 아미드 결합을 형성시키는 단계:

<12> [화학식 1]

&lt;13&gt;



<14> (상기 식에서, R은 산에 의해 해리가능한 작용기이고, n은 1~50의 자연수임);

<15> (c) 광산발생제를 상기 기재 위에 도포하고 패턴이 형성된 포토마스크를 통해 UV광을 조사한 후 알칼리 현상액으로 현상하여 상기 아미노알킬카르복실산의 반응성 아미노기가 표면에 노출된 포지티브 패턴을 형성시키는 단계; 및

<16> (d) 상기 기재를 커플링제의 존재 하에 표면 및 양말단이 카르복실화된 탄소나노튜브와 반응시켜 상기 포지티브 패턴 위에 상기 탄소나노튜브가 단층을 형성하도록 하는 단계.

<17> 본 발명의 다른 측면은 상기 (d) 단계 이후에 상기 기재를 커플링제의 존재 하에 디아민과 반응시켜 상기 탄소나노튜브 단층 위에 유기아민 단층을 적층하는 (e) 단계를 추가로 포함하는 탄소나노튜브 패턴 형성방법에 관한 것이다.

### 【발명의 구성 및 작용】

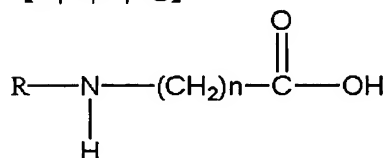
<18> 본 발명의 탄소나노튜브 패턴 형성방법은, 산에 의해 탈리되는 보호기가 말단에 도입된 아민 화합물로 표면처리된 기재에 광산발생제(PAG: photo acid generator)를 도포한 후 패턴이 형성된 포토마스크를 통해 광조사하여 기재 표면의 아미노기를 선택적으로 활성화시킨 다음, 표면 및 말단에 카르복실기가 도입된 탄소나노튜브를 커플링제를 이용하여 상기 반응성 아미노기에 화학적으로 결합시켜 탄소나노튜브의 단층(monolayer)을 형성하는 것을 특징으로 한다.

<19> 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

<20> 본 발명에서는 유리, 실리콘 웨이퍼, 플라스틱 등의 기재 위에 형성된 유기 패턴에 탄소 나노튜브를 부착하기 위해서, 우선 기재의 표면을 적절한 아민계 화합물로 처리하여 아미노기를 기재 표면에 노출시키는 방법을 취하였다. 이러한 표면 처리에는 바람직하게는 아미노알킬옥시실란(aminoalkyloxysilane)이 사용되며, 아미노알킬옥시실란 중에서도 아미노프로필트리에톡시실란을 사용하는 것이 효과적이다.

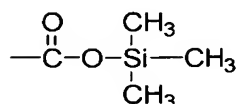
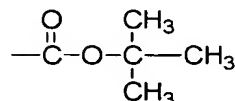
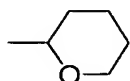
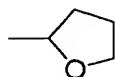
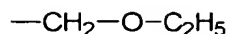
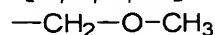
<21> 이어서, 상기 아미노기를 적당한 탄소수의 링커와 아미드 결합으로 연결시키는데, 이때 링커 물질로는, 하기 화학식 1에서 보여지는 바와 같이 아미노기가 산에 불안정한 작용기로 보호되어 있는 아미노알킬카르복실산을 사용한다:

<22> 【화학식 1】



<23> 상기 식에서, R은 산에 의해 해리가능한 작용기로서, 바람직하게는  $-\text{CHR}_3-\text{O}-\text{R}_4$ 기, t-부톡시카르보닐기 또는 트리메틸실릴옥시카르보닐기이며, 여기서  $\text{R}_3$ 는 수소, 또는  $\text{C}_{1-20}$ 인 포화탄화수소류, 불포화탄화수소류 또는 방향족 유기기이고,  $\text{R}_4$ 는  $\text{C}_{1-20}$ 인 포화탄화수소류, 불포화탄화수소류 또는 방향족 유기기이며,  $\text{R}_3$  및  $\text{R}_4$ 는 서로 결합되어 고리화합물을 형성할 수도 있다. 상기 R로서 적합한 작용기의 몇 가지 예를 하기 화학식 2에 예시하였다:

<24> 【화학식 2】



<25> 한편, 링커의 길이는 상기 화학식 1의 n값에 따라 달라질 수 있는데, 바람직하게는 n은 1~50의 자연수이다.

<26> 상기 링커 물질의 기재에의 부착은 상술한 바와 같이 아미노알킬옥시실란으로 처리된 기재를 25 ~ 35mM의 아미노알킬카르복실산을 함유하는 디메틸포름알데히드(DMF) 용액 중에서 상기 DMF 용액 1ml 당 0.01 ~ 0.02 g의 디시클로카보디이미드(DCC)를 첨가하고 70 ~ 100℃에서 충분한 시간 동안, 바람직하게는 3 ~ 8 시간 동안 교반함으로써 이루어진다. 반응이 완료된 후, 미반응 아민기는 1:3(v/v) 무수초산/피리딘 혼합용액에서 0.5 ~ 2시간 동안 교반함으로써 아세틸기로 캡핑될 수 있다.

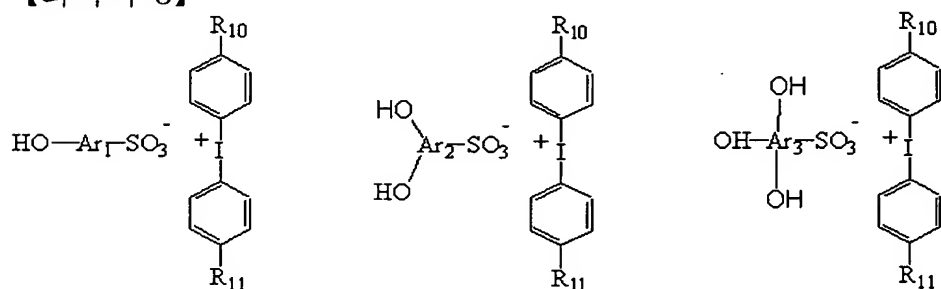
<27> 상기와 같이 산에 불안정한 링커 물질이 표면에 결합된 기재 위에 광산발생제를 도포한 후, 100℃에서 1 ~ 2분 정도 예비건조(prebaking)하여 용매를 휘발시켜 기재 위에 필름을 형성시킨다. 다음으로 가공하고자 하는 패턴이 형성된 포토마스크를 통해 자외선을 조사한다. 조사시 노광량은 50 ~ 300 mJ/cm<sup>2</sup> 정도인 것이 바람직하며, 노광 후 100℃의 온도에서 10 ~ 30초간 PEB(post exposure baking) 공정을 진행한다. 이러한 일련의 공정에 의해 노광부에서는 광산발생제에 의해 생성된 산에 의해 링커 물질로부터 보호기가 탈리되어, 후술하는 알칼리 현상액으로 현상시 용해속도가 비노광부와 비교하여 현저히 증가되고, 결국에는 이러한 용해속도의



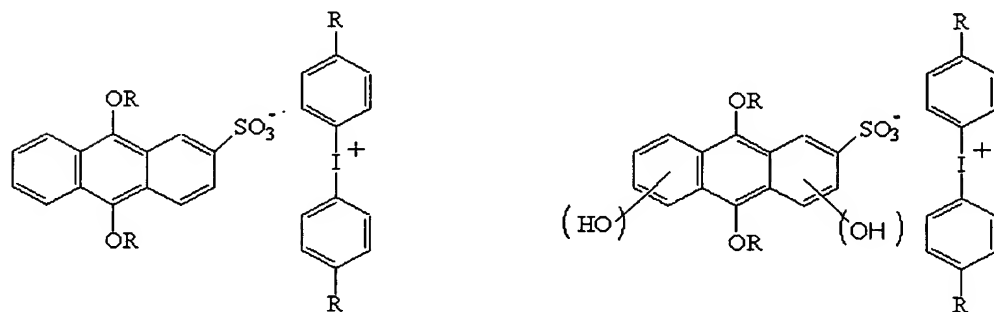
차이에 의해 노광부만이 현상액에 의해 제거되어 목적 패턴을 형성하게 된다. 현상액에 의한 현상 공정 후, 형성된 패턴을 증류수 또는 알콜류로 세정하고, 건조 과정을 거치면 반응성 아미노기가 표면에 노출된 포지티브 패턴을 수득하게 된다(참조: 도 1a).

<28> 상기 패턴형성 과정에서, 광산발생제로는  $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$ ,  $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{TosO}^-$ ,  $\text{Ph}_3\text{S}^+\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{Ph}_3\text{S}^+\text{TosO}^-$ ,  $\text{Ph}_3\text{S}^+\text{TfO}^-$ ,  $\text{RO-C}_6\text{H}_4\text{-N}_2^+\text{SbF}_6^-$ , 하기 화학식 3에 예시된 바와 같은 하이드록시기를 갖는 방향족 술폰산의 디페닐요오드늄 염류 등의 이온성 광산발생제; 하기 화학식 4에 예시된 바와 같은 DNQ(diazonaphthoquinone)류 및 하기 화학식 5에 예시된 바와 같은 니트로벤질술폰산류의 비이온성 광산발생제; 및 고분자 형태의 광산발생제 중에서 임의의 것을 선택하여 사용가능하다:

<29> 【화학식 3】



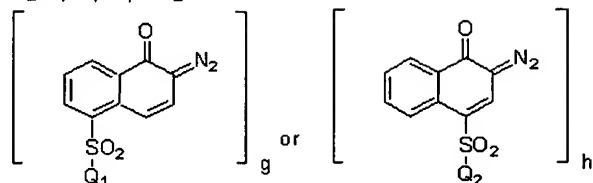
<30>



<31> 상기 식에서, R, R<sub>10</sub> 및 R<sub>11</sub>은 각각 독립적으로 알킬기, 알콕시기 또는 하이드록시기이고;

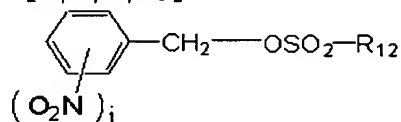
Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub> 및 Ar<sub>3</sub>는 각각 독립적으로 페닐기, 나프탈렌기 또는 안트라센기이다.

## &lt;32&gt; 【화학식 4】



<33> 상기 식에서,  $\text{Q}_1$  및  $\text{Q}_2$ 는 각각 1가 이상의 알킬기 또는 아릴기이고;  $g$  및  $h$ 는 1이상의 정수이다.

## &lt;34&gt; 【화학식 5】



<35> 상기 식에서,  $\text{R}_{12}$ 는 알킬기 또는 아릴기로서 이종원자(heteroatom)를 포함할 수 있고;  $j$ 는 1 ~ 3의 정수이다.

<36> 한편, 상기 고분자형 광산 발생제는 분자량이 500 ~ 1,000,000인 고분자로서, 주쇄 또는 측쇄에 술포늄염 또는 요오도늄염을 갖거나 측쇄에 유기 광산발생기를 가짐으로써, 빛에 의해 산을 발생시키는 물질을 의미한다.

<37> 본 발명에서는 상기 광산발생제들 중 1종 만을 단독으로 사용하거나 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

<38> 한편, 본 발명의 현상공정에 사용되는 알칼리 현상액은 유기용제와 비교하여 환경친화성 및 경제성 면에서 보다 유리하며, 유용한 알칼리 현상액의 구체적인 예로는 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH)와 같은 수산화 4급 암모늄 수용액, 에탄올아민과 같은 아민계 수용액 등을 들 수 있으며, 이 중에서도 특히 TMAH 2.38% 수용액이 가장 많이 사용된다.

- <39> 상술한 바와 같이 포지티브 패턴이 형성된 기재를 표면 및 양말단이 카르복실화된 탄소 나노튜브 및 커플링제와 반응시키면, 패턴화된 탄소나노튜브 단층을 수득할 수 있다.
- <40> 본 발명에 사용된 탄소나노튜브는 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한 특별히 제한되지 않고 시판되는 제품을 구입하여 사용할 수 있으며, 통상의 아크방전법, 레이저 삭마법(Laser ablation), 고온 필라멘트 플라즈마 화학기상증착법, 마이크로웨이브 플라즈마 화학기상증착법, 열화학 기상증착법, 및 열분해법으로 제조된 것들 중에서 선택하여 사용한다.
- <41> 상기의 방법으로 합성된 탄소나노튜브에는 탄소나노튜브 이외에 부산물로 비정질 탄소, 풀러렌 등의 탄소 함유물질들과 성장을 위한 촉매로 사용되는 전이금속들이 포함되어 있어, 이를 제거하기 위한 별도의 정제공정이 필요하다. 본 발명에서는 우선 탄소나노튜브를 100℃ 증류수 내에서 8 ~ 24 시간, 바람직하게는 12시간 동안 환류시킨 후, 여과하여 그 여과물을 완전히 건조시킨 다음, 건조된 분말을 톨루엔으로 세척하여 풀러렌 등을 제거한다. 이어서, 이로부터 수득된 검댕이 물질(soot)을 470℃에서 20 ~ 30 분간, 바람직하게는 20분간 가열하고, 마지막으로 6M 염산으로 세척하여 모든 금속촉매를 제거함으로써 탄소나노튜브를 정제한다.
- <42> 이와 같이 수득된 순수한 탄소나노튜브를 본 발명에 사용하기 위해서는 튜브의 표면 및 양말단을 카르복실화시켜야 한다. 카르복실화된 탄소나노튜브는 다음과 같이 수득가능하다. 탄소나노튜브를 질산:황산=7:3(v/v)의 혼합산 용액이 담긴 소니케이터에서 24시간 동안 환류시킨다. 이 용액을 0.2  $\mu\text{m}$  폴리카보네이트 필터로 여과한 후, 그 여과물을 다시 질산에 담가 90℃에서 45시간 동안 환류시킨 다음, 약 12,000rpm에서 원심분리한다. 원심분리 후 상등액을 회수하여 0.1  $\mu\text{m}$  폴리카보네이트 필터로 여과한 후, 그 여과물을 완전히 건조시킨다. 건조된 카르복실화된 탄소나노튜브를 증류수 또는 DMF에 분산시킨 후, 다시 0.1  $\mu\text{m}$  폴리카보네이트 필터로 여과하여 일정한 크기를 갖는 탄소나노튜브만을 선별해 낸다.

- <43> 본 발명에서는 상기 카르복실화된 탄소나노튜브와 기재 상의 반응성 아미노기를 결합시키기 위한 커플링제로서, 1,3-디시클로헥실카보디이미드(1,3-Dicyclohexylcarbodiimide, 이하 "DCC"라 함), N,N-디이소프로필에틸아민(N,N-Diisoprylethylamine, 이하 "DIEA"라 함), 또는 O-(7-아자벤조트리아졸-1-일)-N,N,N',N'-테트라메틸우로늄 헥사플루오르포스페이트 [O-(7-Azabenzotriazol-1-yl)-N,N,N',N'-tetramethyluronium hexafluorophosphate, 이하 "HATU"라 함]를 사용한다.
- <44> 이러한 방식으로 일차로 얻어진 패턴화된 탄소나노튜브 단층을, 디아민계 유기화합물 및 상기와 같은 커플링제와 더 반응시키면 탄소나노튜브 단층 위에 단분자 유기층을 적층할 수 있다.
- <45> 상기 디아민계 유기화합물로는 1,3-디아미노-4-디하이드록시벤젠, 1,3-디아미노-5-디하이드록시벤젠, 3,3'-디아미노-4,4'-디하이드록시비페닐, 4,4'-디아미노-3,3'-디하이드록시비페닐, 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)프로판, 비스(4-아미노-3-하이드록시페닐)술폰, 비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)술폰, 비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)에테르, 비스(4-아미노-3-하이드록시페닐)에테르, 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스(4-아미노-3-하이드록시페닐)헥사플루오로프로판, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 4,4'-디아민디페닐메탄, 4,4'-디아민디페닐에테르, 2,2'-비스(4-아미노페닐)프로판, 4,4'-디아미노페닐술폰, 3,3'-4,4'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 1,4-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(p-아미노페닐술폰)벤젠, 1,4-비스(m-아미노페닐술폰)벤젠, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]메탄, 비스[3,5-디메틸-4-(4-아미노페녹시)페닐]메탄, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰, 2,2'-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판 등의 방향족 디아



민을 사용하거나, 또는 N,N-디메틸-1,3-프로판디아민, 5-펜탄디아민, 디에틸렌트리아민, (2-아미노에틸)-1,3-프로판디아민, 3,3'-디아미노-N-메틸디프로필아민, (3-아미노프로필)-1,3-프로판디아민, 스퍼미딘(spermidine), 스퍼미딘 트리하이드로클로라이드, (헥사메틸렌)트리아민, 4,4'-메틸렌-비스(사이클로헥실아민), 4'-메틸렌-비스(2-메틸사이클로헥실아민), 2,2'-(에틸렌디옥시)-비스-9-에틸아민, 9-디옥사-1,12-도데칸디아민, 4,7,10-트리옥사-1,13-트리데칸디아민, 4-디아미노피페라진하이드로클로라이드 등의 알킬 디아민을 사용할 수 있다.

<46>       상기와 같은 과정을 반복적으로 번갈아 시행하면 탄소나노튜브 층과 유기아민 층을 층층이(layer by layer) 쌓아 올릴 수 있게 된다.

<47>       이하에서 본 발명을 실시예를 들어 상세히 설명하나, 이들 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것으로 본 발명의 보호범위를 제한하거나 한정하는 것으로 해석되어서는 안된다.

#### <48> 제조예 1: 탄소나노튜브의 정제

<49>       100mg의 탄소나노튜브를 환류관이 장착된 500ml 플라스크 내에서 50ml의 증류수를 사용하여 100℃에서 12시간 동안 환류시켰다. 환류가 끝난 후 필터를 통해 여과된 물질을 60℃에서 12시간 건조시킨 후, 톨루엔으로 잔류 플러렌을 씻어냈다. 남아있는 검댕이 물질을 플라스크로부터 회수하여 470℃ 가열로에서 20분간 가열한 후, 마지막으로 6M 염산으로 씻어내어 금속 성분을 모두 제거하여 순수한 탄소나노튜브를 수득하였다.

#### <50> 제조예 2: 탄소나노튜브의 카르복실기 치환

<51>       상기 제조예 1에서 얻어진 탄소나노튜브를 질산과 황산 7:3 비율(v/v)의 혼합산 용액이 담긴 소니케이터에서 24시간 동안 환류시켰다. 이 용액을 0.2  $\mu\text{m}$  폴리카보네이트 필터로 여과한 후, 그 여과물을 다시 질산에 담가 90℃에서 45시간 동안 환류시킨 다음, 12,000rpm에서 원심분리하여 얻은 상등액을 0.1  $\mu\text{m}$  폴리카보네이트 필터로 여과한 후, 그 여과물을 60℃에서 12시간 동안 건조시켰다. 건조된 탄소나노튜브를 DMF에 분산시킨 후, 다시 0.1  $\mu\text{m}$  폴리카보네이트 필터로 여과하여 선별 사용하였다.

#### <52> 실시예 1: 탄소나노튜브 단층 패턴의 형성

<53>       유리 기판을 0.1%(v/v) 아미노프로필트리에톡시실란의 알콜용액에 담가 상온에서 5분간 교반한 후, 에틸알콜에 3차례 담가 세척한 다음, 120℃ 진공오븐에서 20분간 건조시켰다. 이어서, 건조된 유리 기판을 아르곤 가스 환경에서 12시간 동안 방치한 다음, DMF에 담갔다 꺼내어 디클로로메탄으로 충분히 세척하였다. 다음으로, 유리 기판 위에 아민기가 산에 불안정한 보호기로 보호된 링커를 부착시키기 위해, 25mM의 6-(부톡시카르보닐-아미노)카프로산 [6-(BOC-amino)caproic acid]이 용해된 DMF 용액, 및 상기 DMF 용액에 대해 8g/ml의 1,3-디시클로헥실카보디이미드(DCC)를 첨가하고 90℃에서 4시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응이 완료된 후, 미반응 아민기는 1:3(v/v) 무수초산/피리딘 혼합용액에서 2시간 동안 교반하여 아세틸기로 캡핑하였다.

<54>       상기에서 얻어진 산에 의해 탈리되는 보호기가 말단에 도입된 링커 물질이 부착된 유리 기판 위에 광산발생제인 디페닐요오드늄 헥사플루오로 안티모네이트 0.3g과 계면활성제의 혼합물을 스핀 코팅한 후, 100℃에서 1분간 건조시킨 다음, UV 노광기로 원하는 패턴의 포토마스크를 통해 250 mJ/cm<sup>2</sup>의 노광량으로 노광을 행하였다. 노광 후, 100℃의 온도에서 10초간

PEB(post exposure baking) 공정을 진행한 다음, 알칼리 현상액으로서 2.38% TMAH 수용액을 이용하여 현상을 수행하여, 화학적 반응을 할 수 있는 아미노기가 표면에 노출된 포지티브 패턴이 형성되도록 하였다. 이어서, 상기 유리 기판을 에탄올로 세정하고, 100℃에서 1분간 건조시켰다.

<55> 이와 같이 패턴이 형성된 기판을, 상기 제조에 2에서 얻어진 카르복실화된 탄소나노튜브와 커플링제로서 N,N-디이소프로필에틸아민(DIEA) 2g을 DMF에 녹인 용액에 담그고 2시간 동안 90℃에서 반응시킨 후 꺼내어, 클리닝(cleaning) 용액으로서 DMF를 사용하여 15분씩 3회 반복하여 세척하고, 다시 메틸렌클로라이드로 15분씩 3회 반복하여 세척한 후, 100℃에서 1분간 건조시켜, 패턴 위에 탄소나노튜브가 단층으로 적층된 유리 기판을 수득하였다. SEM(Scanning Electron Microscope)에 의한 단층사진과 AFM(Atomic Force Microscope)에 의한 표면 관찰로부터, 상기 유리 기판 위에 탄소나노튜브의 단층 패턴이 형성된 것을 확인할 수 있었다.

#### <56> 실시예 2: 탄소나노튜브 및 유기아민의 다층 패턴 형성

<57> 상기 실시예 1에서 얻은 탄소나노튜브 단층의 패턴이 형성된 유리 기판을 디아미노페닐에테르 4g과 N,N-디이소프로필에틸아민 2g을 DMF에 녹인 용액 중에서 2시간 동안 90℃에서 반응시킨 후 꺼내어, 클리닝 용액으로서 DMF를 이용하여 15분씩 3회 반복하여 세척하고, 다시 메틸렌클로라이드로 15분씩 3회 반복하여 세척한 후, 100℃에서 1분간 건조하여, 상기 탄소나노튜브 단층 위에 디아미노페닐에테르가 단층으로 적층된 다층(multilayer) 유리 기판을 수득하였다. SEM에 의한 단층사진과 AFM에 의한 표면 관찰로부터, 상기 유리 기판 위에 탄소나노튜브와 디아미노페닐에테르의 다층 패턴이 형성된 것을 확인할 수 있었다.

<58> 실시예 3: 탄소나노튜브 다층 패턴의 형성

<59>       상기 실시예 2에서 얻은 탄소나노튜브와 디아미노페닐에테르의 다층 패턴이 형성된 유리 기판을 탄소나노튜브 0.002g과 커플링제로서 N,N-디이소프로필에틸아민(DIEA) 2g을 DMF에 녹인 용액에 담그고 2시간 동안 90℃에서 반응시킨 후 꺼내어, 클리닝(cleaning) 용액으로서 DMF를 사용하여 15분씩 3회 반복하여 세척하고, 다시 메틸렌클로라이드로 15분씩 3회 반복하여 세척한 후, 100℃에서 1분간 건조시켰다. SEM에 의한 단층사진과 AFM에 의한 표면 관찰로부터, 탄소나노튜브 단층 위에 디아미노페닐에테르층 단층 그리고 그 위에 탄소나노튜브 단층이 층층이 적층된 다층 패턴이 형성된 것을 확인할 수 있었다.

【발명의 효과】

<60>       이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명에 의하면 유리, 실리콘웨이퍼 및 플라스틱 등의 기재 상에 탄소나노튜브로 된 단층 패턴막 또는 탄소나노튜브 및 유기아민으로 된 다층 패턴막을 용이하게 형성할 수 있으며, 따라서 본 발명의 방법을 향후 고집적화된 반도체 및 패키징 공정에서 패턴화된 도전성 막을 제공하는데 응용할 수 있다.

<61>

## 【특허청구범위】

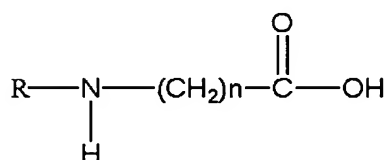
## 【청구항 1】

다음의 단계들을 포함하는 탄소나노튜브 패턴 형성방법:

(a) 기재를 표면 처리하여 표면에 아미노기가 노출된 기재를 제공하는 단계

(b) 상기 기재를 링커로서 하기 화학식 1의 아미노알킬카르복실산으로 처리하여, 상기 아미노알킬옥시실란의 아미노기와 상기 아미노알킬카르복실산의 카르복시기 간에 아마이드 결합을 형성시키는 단계:

[ 화학식 1 ]



(상기 식에서, R은 산에 의해 해리가능한 작용기이고, n은 1~50의 자연수임);

(c) 광산발생제를 상기 기재 위에 도포하고 패턴이 형성된 포토마스크를 통해 UV광을 조사한 후 알칼리 현상액으로 현상하여 상기 아미노알킬카르복실산의 반응성 아미노기가 표면에 노출된 포지티브 패턴을 형성시키는 단계; 및

(d) 상기 기재를 커플링제의 존재 하에 표면 및 양말단이 카르복실화된 탄소나노튜브와 반응시켜 상기 포지티브 패턴 위에 상기 탄소나노튜브가 단층을 형성하도록 하는 단계.

## 【청구항 2】

제 1항에 있어서, 상기 (d) 단계 이후에 상기 기재를 커플링제의 존재 하에 디아민과 반응시켜 상기 탄소나노튜브 단층 위에 유기아민 단층을 적층하는 (e) 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**【청구항 3】**

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 기재가 유리 기재, 실리콘 웨이퍼 또는 플라스틱 기재인 것을 특징으로 하는 방법.

**【청구항 4】**

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 표면 처리가 아미노알킬옥시실란을 이용하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 방법.

**【청구항 5】**

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 화학식 1의 R이  $-\text{CHR}_3-\text{O}-\text{R}_4$ 기, t-부톡시카르보닐기 또는 트리메틸실릴옥시카르보닐기로서, 여기서  $\text{R}_3$ 는 수소, 또는  $\text{C}_{1-20}$ 인 포화탄화수소류, 불포화탄화수소류 또는 방향족 유기기이고,  $\text{R}_4$ 는  $\text{C}_{1-20}$ 인 포화탄화수소류, 불포화탄화수소류 또는 방향족 유기기이며,  $\text{R}_3$  및  $\text{R}_4$ 는 서로 결합되어 고리화합물을 형성할 수 있는 것을 특징으로 하는 방법.

**【청구항 6】**

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 광산발생제가  $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$ ,  $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{TosO}^-$ ,  $\text{Ph}_3\text{S}^+\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{Ph}_3\text{S}^+\text{TosO}^-$ ,  $\text{Ph}_3\text{S}^+\text{TfO}^-$ ,  $\text{RO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2^+\text{SbF}_6^-$ , 및 하이드록시기를 갖는 방향족 술폰산의 디페닐요오드늄 염류를 포함하는 이온성 광산발생제; DNQ(diazonaphthoquinone)류, 및 니트로벤질술폰산류를 포함하는 비이온성 광산발생제; 및 고분자 광산발생제로 구성된 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 방법.

## 【청구항 7】

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 커플링제가 1,3-디시클로헥실카보다이미드, N,N-디이소프로필에틸아민, 및 0-(7-아자벤조트리아졸-1-일)-N,N,N',N'-테트라메틸우로니움 헥사플루오로포스페이트로 구성된 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 방법.

## 【청구항 8】

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 탄소나노튜브가 아크방전법, 레이저 삭마법, 고온 필라멘트 플라즈마 화학기상증착법, 마이크로웨이브 플라즈마 화학기상증착법, 열화학 기상증착법, 또는 열분해법으로 제조된 것을 특징으로 하는 방법.

## 【청구항 9】

제 2항에 있어서, 상기 디아민이 1,3-디아미노-4-디하이드록시벤젠, 1,3-디아미노-5-디하이드록시벤젠, 3,3'-디아미노-4,4'-디하이드록시비페닐, 4,4'-디아미노-3,3'-디하이드록시비페닐, 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)프로판, 비스(4-아미노-3-하이드록시페닐)술폰, 비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)술폰, 비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)에테르, 비스(4-아미노-3-하이드록시페닐)에테르, 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스(4-아미노-3-하이드록시페닐)헥사플루오로프로판, m-페닐렌디아민, p-페틸렌디아민, 4,4'-디아민디페닐메탄, 4,4'-디아민디페닐에테르, 2,2'-비스(4-아미노페닐)프로판, 4,4'-디아미노페닐술폰, 3,3'-4,4'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 1,4-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(p-아미노페닐술폰)벤젠, 1,4-비스(m-아미노페닐술폰)벤젠, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]메탄, 비스[3,5-디메틸-4-(4-아미노페녹시)페닐]메탄, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰, 및

2,2'-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]퍼플루오로프로판으로 구성된 군에서 선택되는 방향족 디아민이거나, 또는 N,N-디메틸-1,3-프로판디아민, 5-펜탄디아민, 디에틸렌트리아민, (2-아미노에틸)-1,3-프로판디아민, 3,3'-디아미노-N-메틸디프로필아민, (3-아미노프로필)-1,3-프로판디아민, 스퍼미딘(spermidine), 스퍼미딘 트리하이드로클로라이드, (헥사메틸렌)트리아민, 4,4'-메틸렌-비스(사이클로헥실아민), 4'-메틸렌-비스(2-메틸사이클로헥실아민), 2,2'-(에틸렌디옥시)-비스-9-에틸아민, 9-디옥사-1,12-도데칸디아민, 4,7,10-트리옥사-1,13-트리데칸디아민, 및 4-디아미노피페라진하이드로클로라이드로 구성된 군에서 선택되는 알킬 디아민인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 10】

제 2항에 있어서, 상기 (a) ~ (e) 단계를 n회 반복하여, 탄소나노튜브 단층과 유기아민 단층이 n회 교호하여 적층되게 하는 것을 특징으로 하는 방법.



【도 1a】

The diagram shows a substrate surface at the bottom, represented by a dark, textured layer. Above the substrate, a series of four silicon (Si) atoms are arranged in a horizontal line, connected by oxygen (O) atoms. Each silicon atom is bonded to an oxygen atom on its left and right, forming a chain: O-Si-O-Si-O-Si-O-Si-O. Below each silicon atom, there is a circle containing the Greek letter phi (φ), representing a methyl group. Above each silicon atom, there is a propylamine chain: a zigzag line representing three methylene groups, ending in an amino group (NH<sub>2</sub>). The entire structure represents a monolayer of poly(silylamine) on a substrate.

2)

Chemical structures of four BOC-protected peptides, each consisting of a BOC group followed by a sequence of Arginine (Arg) and Aspartic acid (Asp) residues, and ending with a hydroxyl group (OH).

PAG PAG PAG PAG PAG PAG PAG PAG

BOC BOC BOC BOC BOC BOC BOC BOC BOC BOC

NH NH NH NH NH NH NH NH NH NH NH

Substrate

Substrate

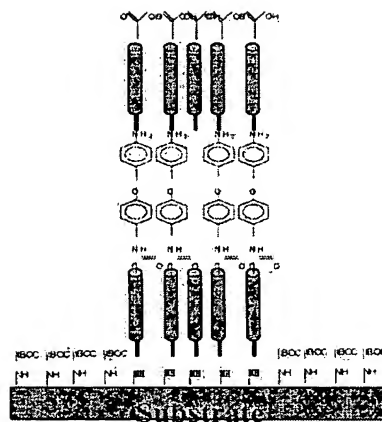
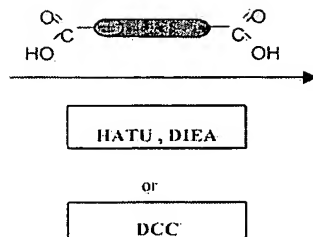
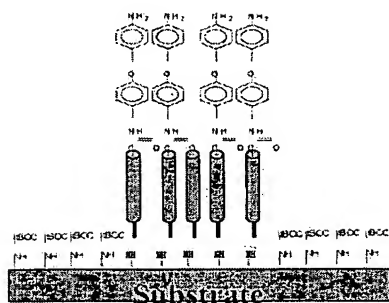
100C 150C 100C 100C 100C 100C 100C 100C

100 150 100 100 100 100 100 100

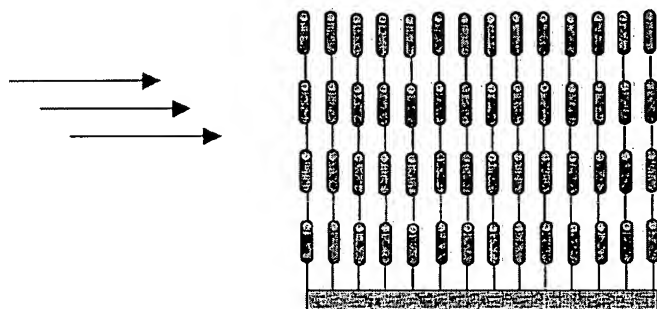
Substrate

【도 1b】

7)



8)



또는



【도 2】



【도 3】

